

Spectroscopic Study of Environmental Effects on the Triplet Exciplex in Photoinduced Chemical Reactions

著者	立川 貴士
号	46
学位授与番号	2029
URL	http://hdl.handle.net/10097/39056

氏 名・（本 籍）	たち かわ たか し 立 川 貴 士
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	理 博 第 2 0 2 9 号
学位授与年月日	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科，専 攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学 位 論 文 題 目	Spectroscopic Study of Environmental Effects on the Triplet Exciplex in Photo-induced Chemical Reactions (三重項エキシプレックスを中間体とする光化学反応に対する環境場効果の研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 手 老 省 三 教 授 三 上 直 彦, 福 村 裕 史 助教授 秋 山 公 男

論 文 目 次

Chapter 1	General Introduction
Chapter 2	Solvation and Dynamics of Nitroxide Radicals in Supercritical CO ₂
Chapter 3	Density and Tunneling Effects on the Hydrogen Abstraction Reaction from Phenols by Photo-excited Benzophenone in Supercritical CO ₂
Chapter 4	Effects of Solvent and Magnetic Fields on the Triplet Exciplex in Xanthene Dye Sensitized Electron Transfer Reactions
Chapter 5	Summary

論 文 内 容 要 旨

本論文は反応中間体として存在する三重項エキシプレックス周りの溶媒環境が反応機構やスピンドYNAMIXに及ぼす効果についての分光学的研究をまとめたものである。

二分子反応において、反応中間体周りの溶媒環境は、反応速度や生成物の収率に大きく影響することが知られている。しかしながら、超臨界流体中での二分子反応における溶媒密度の効果については十分に検討が為されていない。また、反応中間体として存在するエキシプレックスの電子スピン分極生成やダイナミクスに対する溶媒効果についての研究もほとんど行われていない。

そこで、本研究では、超臨界二酸化炭素中での水素引き抜き反応速度に対する置換基および溶媒密度効果から反応機構を明らかにすること、また、キサンテン系色素増感光反応における散逸ラジカル収率および電子スピン分極生成に対する溶媒効果から、三重項エキシプレックスの電子構造を明らかにすることを主たる目的として研究を行った。

第一章では、研究背景と目的について述べた。反応中間体に関する近年の分光学的研究について簡単に紹介し、反応ダイナミクスに及ぼす溶媒極性および粘性の効果についてまとめた。また、超臨界流体の溶媒特性と特異な溶液構造（密度揺らぎ、クラスタリング）について述べた。

第2章では、定常状態EPR法を用いて、超臨界二酸化炭素中におけるニトロキシドラジカルの溶媒和と分子運動に対する溶媒密度効果について検討した結果をまとめた。

超微細結合定数の溶媒密度依存性の測定から、液相に近い高密度領域においては実験値とBlock-Walkerの反応場を用いた計算値とがよい一致を示すのに対し、臨界密度近傍では大きく異なることがわかった。この結果から、バルクと比べニトロキシドラジカル周りに過剰な溶媒分子が存在していることが示唆された。また、吸収線幅の溶媒密度依存性の測定から、臨界密度近傍ではStokes-Einsteinの式に基づく相関時間を用いた計算では実験値を再現することができず、低粘性領域での拡散係数を補正したPower lawに基づく相関時間を用いた計算により、実験値をよく再現できることを明らかにした。この結果から、臨界密度近傍では、局所的な粘性増加によりニトロキシドラジカルの分子運動が抑制されていることが示された。ニトロキシドラジカルの超微細結合定数および吸収線幅の溶媒密度依存性の実験結果から、臨界点近傍ではニトロキシドラジカル周りにバルクと比べ過剰な溶媒分子が存在していることを明らかにした。超微細結合定数の溶媒密度依存性から得られた過剰局所密度の密度分布について検討した。Weibull分布関数によるフィッティングの結果、温度の増加に伴い、過剰局所密度は減少し、また、最大の過剰局所密度を示す密度は低密度側にシフトすることが明らかになった。以上の結果から、短距離的な相互作用を反映したラジカル周りの局所溶媒和構造が、臨界点近傍での長距離的な相互作用である溶媒の密度揺らぎと密接に関係していることが示唆された。

第3章では、過渡吸収法を用い、超臨界二酸化炭素中での光励起ベンゾフェノンによるフェノール誘導体からの水素引き抜き反応に対する溶媒密度の効果について検討した結果をまとめた。

試料の劣化を避けるため、試料流体の循環可能な高圧用光学セルを新たに設計製作した。超臨界二酸化炭素中での光励起ベンゾフェノンによるフェノール誘導体からの水素引き抜き反応速度を観測し、水素引き抜き反応速度がフェノール誘導体のイオン化ポテンシャルと良い相関を示すことを見出した。また、水素引き抜き反応速度の溶媒密度依存性の測定から、水素引き抜き反応速度が臨界密度近傍で圧力の減少に伴い著しく増大することを見出した。Stokes-Einstein-Debyeの式およびPower lawに基づくSmoluchowskiの式を用いた水素引き抜き反応速度の溶媒密度依存性の計算から、臨界密度近傍での反応速度増大は一般の有機溶媒中では観測されない異常な振舞いであることを明らかにした。フェノールおよび4-メチルフェノールの重水素置換体からの重水素引き抜き反応速度の溶媒密度依存性の測定から、反応速度は軽水素体と異なり、臨界密度近傍で圧力の減少に伴い著しく減少することを見出した。同位体効果を明らかにするため、反応速度の比であるkinetic isotope effect (KIE)の圧力依存性について検討した。臨界密度近傍においてKIEの著しい増大を観測し、臨界密度近傍での水素引き抜き反応に量子力学的トンネル機構が関与していることを初めて明らかにした。臨界密度近傍での顕著なトンネル機構は、反応中間体として存在する三重項エキシプレックスの分子間距離やコンホメーションを変化させる溶媒の密度揺らぎに起因していると結論した。

第4章では過渡吸収法およびパルスFT-EPR法を用い、キサントン系色素を増感剤とした光誘起電子移動反応における三重項エキシプレックスの反応ダイナミクスに対する溶媒効果について検討した結果をまとめた。

過渡吸収スペクトルの測定から、アルコール溶媒中において生成した過渡種を帰属し、ゼロ磁場および有限磁場 (340 mT) 下での散逸ラジカル収率を決定した。散逸ラジカル収率に対する重原子効果の実験から、散逸ラジカル収率がキサントゲン系色素の重原子置換により著しく減少することを明らかにした。また、消光反応速度の温度依存性の実験から得られた活性化エネルギーや熱力学的パラメーターの比較検討から、散逸ラジカル収率の減少が三重項エキシプレックスから基底状態への項間交差速度の増大に起因していることを明らかにした。

パルスFT-EPR法を用いて、CIDEPスペクトルを観測し、その時間依存性の解析からスピン-軌道相互作用機構に由来する電子スピン分極のエンハンスメントファクターを求めた。ジプロモフルオレセイン、エオシンY、エリスロシンB、およびローズベンガルの4種のキサントゲン系色素についての実験から、全吸収型の電子スピン分極のエンハンスメントファクターが重原子置換により著しく増大することを明らかにした。

散逸ラジカル収率および電子スピン分極のエンハンスメントファクターの溶媒粘性依存性について検討した。いずれの系においても溶媒粘性の増加に伴い散逸ラジカル収率は減少し、電子スピン分極のエンハンスメントファクターは増加した。これらの傾向は、理論計算によりよく再現でき、エオシンY-デュロキノン系およびエリスロシンB-デュロキノン系について三重項エキシプレックスの半径、三重項エキシプレックスからの項間交差速度、三重項エキシプレックスのゼロ磁場分裂定数を決定することに成功した。本章の研究により、キサントゲン系色素増感光反応において三重項エキシプレックスが重要な反応中間体として存在し、そのゼロ磁場分裂定数は、親分子である三重項種のそれと比べ、スピン-軌道相互作用の影響を大きく受けることを明らかにした。

第5章において本研究により得られた成果を総括した。本研究により、臨界点近傍における密度揺らぎが水素引き抜き反応における量子力学的トンネル機構を促進することを明らかにした。また、エンハンスメントファクターの溶媒粘性依存性の実験および解析から三重項エキシプレックスのゼロ磁場分裂定数を溶液中で初めて決定することに成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光誘起水素引き抜き反応および電子移動反応における三重項エキシプレックス周りの溶媒環境が、反応機構やスピンドायナミクスに及ぼす効果を明らかにすることを目的として研究を行った。本研究では、超臨界二酸化炭素中での水素引き抜き反応機構が溶媒密度の低下により量子力学的トンネル機構が顕著になることを明らかにし、また、溶液系における三重項エキシプレックス中間体の零磁場分裂定数の決定に成功した。本論文で得られた新しい知見を以下に示す。

- (1) 超臨界二酸化炭素中におけるニトロキシドラジカルの超微細結合定数およびEPR線幅に対する溶媒密度依存性が、臨界密度近傍では反応場から予想される値から大きく異なることを見出し、ニトロキシドラジカル周りに過剰な溶媒分子が存在していることを明らかにした。
- (2) 過渡吸収分光法により、超臨界二酸化炭素中での光励起ベンゾフェノンによるフェノール誘導体からの水素引き抜き反応に対する溶媒密度の効果について検討し、反応速度が臨界密度近傍で圧力の減少に伴い著しく増大し、また、同位体効果も著しく増大することを見出した。臨界密度近傍での水素引き抜き反応に量子力学的トンネル機構が関与していることを初めて明らかにした。臨界密度近傍での顕著なトンネル機構は、反応中間体三重項エキシプレックスに対する溶媒の密度揺らぎに起因していると結論した。
- (3) キサンテン系色素を増感剤とした光誘起電子移動反応における反応速度や散逸ラジカル収率を、過渡吸収法およびパルスFT-EPR法により求め、これらの分光法が相補的情報を与えることを明らかにした。
- (4) キサンテン系色素ーデユロキノン系の光誘起電子移動反応について、FT-EPR解析からスピン-軌道相互作用機構に由来する電子スピン分極のエンハンスメントファクターの定量的評価を行い、重原子効果を明らかにした。
- (5) 溶媒粘性の増加に伴い散逸ラジカル収率は減少し、エンハンスメントファクターが増加することを見出した。理論計算との対応から、三重項エキシプレックスからの項間交差速度、およびゼロ磁場分裂定数を決定することに成功した。

以上のように本論文は、提出者が自立して研究活動を行うに必要とされる高度な研究能力と学識を有することを示している。よって、立川貴士提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。